

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 4 月 21 日 (21.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/035602 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 220/10, 22/20, 220/28, C08L 33/14, G03T 7/039 (74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 202 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008845 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-354224  
2003 年 10 月 14 日 (14.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (71) 出願人 および (72) 発明者: 蒲原 茂樹 (KAMBARA, Shigeki) [JP/JP]; 〒6711212 兵庫県姫路市勝原区勝原町 4 9-1 8 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸村 昌明 (KISHIMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒6750111 兵庫県加古川市平岡町二俣 8 8-6 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTORESIST RESIN AND PHOTORESIST RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: フォトレジスト用樹脂及びフォトレジスト用樹脂組成物

(57) Abstract: A photoresist resin comprising at least repeating unit (A) having a group which is partly detached by an acid to thereby become soluble in alkali and repeating unit (B) containing an alicyclic skeleton having a polar group, characterized in that the weight average molecular weight thereof is in the range of 3000 to 15,000 and that the content of polymers whose molecular weight exceeds 40,000 is 4 wt.% or less. The molecular weight distribution (Mw/Mn) of the resin is in the range of, for example, about 1.1 to 3.0, preferably 1.5 to 2.5.

(57) 要約: 本発明のフォトレジスト用樹脂は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位 A と、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位 B とを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が 3000~15000 の範囲であり、且つ分子量 40000 を超えるポリマーの含有率が 4 重量%以下であることを特徴とする。樹脂の分子量分布 (Mw/Mn) は、例えば 1.1~3.0、好ましくは 1.5~2.5 程度である。

WO 2005/035602 A1

## 明 細 書

フォトレジスト用樹脂及びフォトレジスト用樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は半導体の微細加工などに用いるフォトレジスト用樹脂組成物を調製する上で有用なフォトレジスト用樹脂、及び該フォトレジスト用樹脂から得られるフォトレジスト用樹脂組成物とその製造法に関する。

## 10 背景技術

半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸化剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられる。一方、半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーとして、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位と極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位とを含むポリマーが種々提案されている（例えば、特開2000-26446号公報、特開平9-73137号公報等）。

これらのポリマーは、通常、モノマー混合物を重合した後、重合溶液を沈殿操作に付すことにより単離されている。しかし、こうして得られるポリマーをレジスト用溶剤に溶解させようとするとは大部分は溶解する

ものの、一部不溶分（濁り）が存在する。この不溶分は半導体の製造工程においてトラブルの原因となるため、濾過により除去する必要があるが、粒子が細かいため濾過に多大の時間と労力を要する。

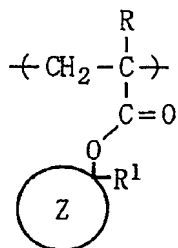
## 5 発明の開示

従って、本発明の目的は、レジスト用溶剤に極めて溶解しやすいフォトレジスト用樹脂、及び該樹脂を溶解させたフォトレジスト用樹脂組成物とその製造法を提供することにある。

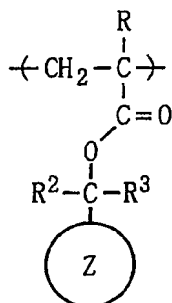
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（i）A  
10 r F用のフォトレジスト用樹脂を滴下重合法により合成し沈殿精製すると、分子量分布が比較的狭く重量平均分子量が3000～15000の範囲にあるポリマーが得られるが、このようなポリマーであってもレジスト用溶剤に溶解させると濁り（不溶分）を生じること、（ii）滴下重  
15 合の際、単量体溶液と重合開始剤溶液とを別々の容器から滴下すると、特定分子量（4万）を超えるポリマーの含有率を大幅に低減できること、及び（iii）このようにして得られる特定分子量（4万）を超えるポリマーの含有率が特定値（4重量%）以下である樹脂は、レジスト用溶剤に容易に溶解し、濁りを生じないことを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

20 すなわち、本発明は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であることを特徴とする  
25 フォトレジスト用樹脂を提供する。

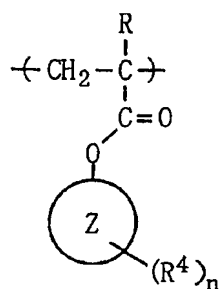
繰り返し単位Aは、例えば、下記式（Ia）～（Ic）



(Ia)



(Ib)



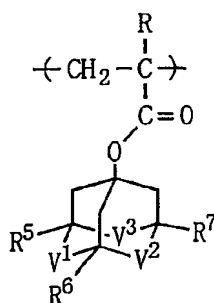
(Ic)

(式中、環 Z は置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環を示す。R は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示す。R<sup>1</sup> ～ R<sup>3</sup> は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示す。R<sup>4</sup> は環 Z に結合している置換基であつて、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。但し、n 個の R<sup>4</sup> のうち少なくとも 1 つは、-COOR<sup>\*</sup> 基を示す。前記 R<sup>\*</sup> は置換基を有していてもよい第 3 級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。n は 1 ～ 3 の整数を示す)

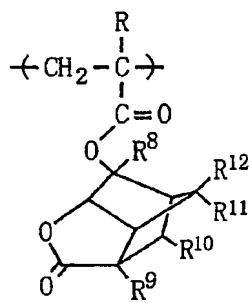
から選択された少なくとも 1 種の繰り返し単位である。

また、繰り返し単位 B は、例えば、下記式 (II a) ～ (II e)

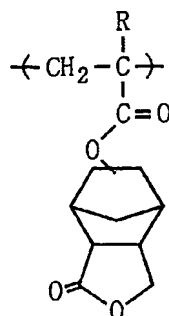
5



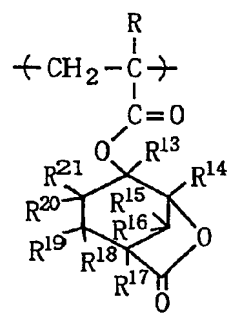
(IIa)



(IIb)

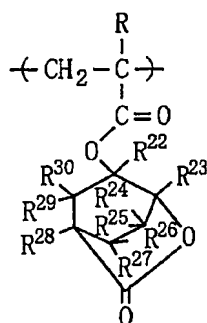


(IIc)



(IIId)

10



(IIe)

15

(式中、Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R<sup>6</sup>～R<sup>7</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、

V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>は、同一又は異なって、-CH<sub>2</sub>-、-CO-又は-COO-を示す。但し、(i) V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>のうち少なくとも1つは-CO-若しくは-COO-であるか、又は(ii) R<sup>6</sup>～R<sup>7</sup>のうち少なくとも1つは、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。R<sup>8</sup>～R<sup>12</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保

護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。 $R^{13} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。 $R^{22} \sim R^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す)

から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である。

- 10 本発明は、また、上記のフォトレジスト用樹脂と光酸発生剤とを溶媒に溶解して得られるフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用樹脂を溶媒に溶解させる工程を含むフォトレジスト用樹脂組成物の製造法を提供する。

- 15 なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。また、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の保護基としては、有機合成の分野で慣用のものを使用できる。

- 20 本発明のフォトレジスト用樹脂によれば、レジスト用の溶剤に対する溶解性が極めて良好であるため、溶剤不溶分の濾過工程を省略又は簡易化でき、フォトレジスト用樹脂組成物を効率よく調製することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明のフォトレジスト用樹脂は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨

格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有している。

酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aとしては、露光によって光酸発生剤から発生する酸の作用により一部分が脱離してアルカリ現像液に対して可溶性を示すもの（酸脱離性基を有する繰り返し単位）であれば特に限定されず、例えば、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステルに対応する繰り返し単位（炭素一炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位）などが挙げられる。「炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステル」には、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有すると共に、（メタ）アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる。前記脂環式炭化水素基は、（メタ）アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子と直接結合していてもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。前記炭素数6～20の脂環式炭化水素基は単環式炭化水素基であつてもよく、多環式（橋かけ環式）炭化水素基であつてもよい。このような（メタ）アクリル酸エステルに対応する単位の代表的な例として、前記式（Ia）、（Ib）で表される単位が例示される。

また、「炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステル」には、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有すると共に、該脂環式炭化水素基に $-COOR^*$ 基（ $R^*$ は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す）が直接又は連結基を介して結合している（メタ）アクリル酸エステルも含まれる。 $-COOR^*$ 基の $R^*$ における第3級炭化水素基と

しては、例えば、*t*-ブチル、*t*-アミル、2-メチル-2-アダマンチル、(1-メチル-1-アダマンチル)エチル基などが挙げられる。この第3級炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルキル基など）、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、オキシ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基などが挙げられる。また、R<sup>4</sup>におけるテトラヒドロフラニル基には2-テトラヒドロフラニル基が、テトラヒドロピラニル基には2-テトラヒドロピラニル基が、オキセパニル基には2-オキセパニル基が含まれる。前記連結基としては、アルキレン基（例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基等）などが挙げられる。前記脂環式炭化水素基は、(メタ)アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子と直接結合していてもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。前記炭素数6～20の脂環式炭化水素基は単環式炭化水素基であってもよく、多環式(橋かけ環式)炭化水素基であってもよい。このような(メタ)アクリル酸エステルに対応する単位の代表的な例として、前記式(Ic)で表される単位が例示される。

また、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aとして、エステル結合を構成する酸素原子がラクトン環のβ位に結合し且つラクトン環のα位に少なくとも1つの水素原子を有する、ラクトン環を含む(メタ)アクリル酸エステルに対応する繰り返し単位(炭素-炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位)などを用いることも可能である。前記繰り返し単位Aは1種のみであってもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

繰り返し単位Aとしては、前記式(Ia)～(Ic)から選択された少なくとも1種の繰り返し単位であるのが好ましい。式(Ia)～(Ic)中、



環 Z における炭素数 6 ~ 20 の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ [7. 4. 0. 0<sup>3, 8</sup>] トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] デカン環、トリシクロ [4. 2. 2. 1<sup>2, 5</sup>] ウンデカン環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2, 5</sup>. 1<sup>7, 10</sup>] ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基等のアルキル基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルキル基など）、塩素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、オキシ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基などの置換基を有していてもよい。環 Z は例えばアダマンタン環等の多環の脂環式炭化水素環（橋かけ環式炭化水素環）であるのが好ましい。

式 (Ia) ~ (Ic) 中の R、並びに式 (Ia)、(Ib) 中の R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素 1 ~ 6 のアルキル基が挙げられる。R としては、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、特に水素原子又はメチル基が好ましい。式 (Ic) 中、R<sup>4</sup> におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素 1 ~ 20 程度のアルキル基が挙げられる。R<sup>4</sup> における保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の C<sub>1-4</sub>アルコキシ基

など)などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数1～6のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、 $-\text{COO}$   
5  $\text{R}^b$ 基などが挙げられる。前記 $\text{R}^b$ は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。 $\text{R}^a$ において、 $-\text{COOR}^a$ 基の $\text{R}^a$ は前記と同様である。

- 10 前記極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bには、(1)ラク톤環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基〔ラク톤環と単環又は多環(橋かけ環)の脂環式炭素環とが縮合した構造を有する基等〕がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルに対応するモノマー単位B1(炭素-炭素二重結合部位で  
15 重合した場合の繰り返し単位)が含まれる。このような繰り返し単位B1の代表的な例として、前記式(II a)のうち $\text{V}^1 \sim \text{V}^3$ の少なくとも1つが $-\text{COO}-$ である単位、及び(II b)、(II c)、(II d)、(II e)で表される単位が例示される。

- また、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bには、(2)  
20 ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基などの極性基を有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基(特に、橋かけ環式炭化水素基)がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルに対応するモノマー単位B2(炭素-炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位)も含まれる。このような繰り返し単位B2の代表的  
25 な例として、前記式(II a)のうち $\text{V}^1 \sim \text{V}^3$ の少なくとも1つが $-\text{COO}-$ であるか、又は $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ のうち少なくとも1つが、保護基で保護さ

れていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアシル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である単位が例示される。

5 繰り返し単位 B は、極性基によりシリコンウエハーなどの基板に対する密着性を付与すると共に、脂環式骨格によりドライエッチング耐性を付与する。繰り返し単位 B は 1 種のみであってもよく、2 種以上の組み合わせであってもよい。繰り返し単位 B としては、前記式 (II a) ~ (II e) から選択された少なくとも 1 種の繰り返し単位であるのが好ましい。また、繰り返し単位 B として繰り返し単位 B1 と繰り返し単位 B2 とを組み合わせると、基板密着性、ドライエッチング耐性、レジスト溶剤に対する溶解性等の特性をバランスよく具備するだけでなく、重合時における均質反応性にも優れる（分子量や分子構造において均一性の高いポリマーが生成する）という大きな利点を得られる。

式 (II a) ~ (II e) 中の R は前記 (Ia) ~ (Ic) 中の R と同様である。式 (II a) ~ (II e) 中、 $R^5 \sim R^{30}$  におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 1 ~ 13 のアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の  $C_{1-4}$  アルコキシ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアシル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、 $-COOR^b$  基などが挙げられる。R<sup>b</sup> は前記と同様である。

本発明のフォトレジスト用樹脂は、アルカリ可溶性（酸脱離性）、基板密着性、ドライエッチング耐性、レジスト溶剤への溶解性などの特性を損なわない範囲で、前記繰返し単位A及びB以外の繰返し単位を含んでいてもよい。このような繰返し単位としては、繰返し単位A  
5 に対応する単量体及び繰返し単位Bに対応する単量体と共重合可能な単量体に対応する単位であって、且つレジスト特性を損なわないようなものであれば特に限定されない。例えば、（メタ）アクリル酸又はその誘導体、マレイン酸又はその誘導体、フマル酸又はその誘導体、環状オレフィン類などに対応する単位が挙げられる。前記（メタ）アクリル酸  
10 又はその誘導体としては、例えば、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイルオキシ- $\gamma$ ， $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等の、ラクトン環（ $\gamma$ -ブチロラクトン環、 $\delta$ -バレロラクトン環など）を有する（メタ）アクリル酸エステルな  
15 どが挙げられる。このラクトン環を有する（メタ）アクリル酸エステルは、ポリマーに基板密着性を付与しうる。

本発明のフォトレジスト用樹脂における前記繰返し単位Aの含有量は、例えば5～90モル%、好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは20～70モル%である。繰返し単位Aの含有量が5モル%未  
20 満の場合には、アルカリ現像の際のレジスト膜の溶解性が不十分となり、解像度が低下し、微細なパターンを精度よく形成することが困難となる。また、繰返し単位Aの含有量が90モル%を超える場合には、基板密着性やドライエッチング耐性が低下し、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。

25 本発明のフォトレジスト用樹脂における前記繰返し単位Bの含有量は、例えば10～95モル%、好ましくは20～90モル%、さらに好

ましくは30～80モル%である。繰り返し単位Bの含有量が10モル%未満の場合には基板密着性やドライエッチング耐性が低下しやすくなり、95モル%を超えるとアルカリ可溶性単位の導入量が少なくなることから、アルカリ現像の際のレジスト膜の溶解性が不十分になりやすい。  
5。繰り返し単位Bとして繰り返し単位B1と繰り返し単位B2とを組み合わせる場合、両者の割合は特に限定されないが、一般には前者／後者（モル比）＝5／95～95／5、好ましくは10／90～90／10、さらに好ましくは30／70～70／30程度である。

本発明のフォトレジスト用樹脂の重要な特徴は、重量平均分子量（ $M_w$ ）が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率がポリマー全体の4重量%以下（好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下）である点にある。重量平均分子量が3000未満ではレジスト膜を形成する際に所望の塗膜強度が得られない。重量平均分子量が15000を超えるとフォトレジスト用  
10 樹脂組成物を調製する際に溶液粘度が高くなり、作業性が低下すると共に、均質で良好な塗膜が得られない。重量平均分子量は、好ましくは4000～14000であり、さらに好ましくは5000～13000程度である。分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%を超えると、レジスト溶剤に溶解させる際に不溶分（濁り）を生じる。フォ  
15 トレジスト用樹脂中にレジスト溶剤に溶解しにくい成分が存在すると、均一且つ均質なレジスト膜が得られず、感度や解像度が低下し、所望のパターンを精度よく得ることが困難になる。このため、不溶分の濾過操作が必要となるが、前記不溶分は一般に微粒子（コロイド状）であるため、濾過に多大な時間と労力がかかり、フォトレジスト用樹脂組成物の  
20 効率的な生産が阻まれることになる。本発明のフォトレジスト用樹脂の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、例えば1.1～3.5、好ましくは1.

5 ～ 3.0 程度である。なお、前記  $M_n$  は数平均分子量を示し、 $M_n$ 、 $M_w$  とともにポリスチレン換算の値である。樹脂の重量平均分子量、分子量 40000 を超えるポリマーの含有率、分子量分布は GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定できる。

- 5      本発明のフォトレジスト用樹脂は、例えば、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む単量体 a と極性基を有する脂環式骨格を含む単量体 b とを少なくとも含む単量体混合物を含有する単量体溶液と、重合開始剤を含有する重合開始剤溶液とを、別々の容器から並行して反応容器内に滴下しながら、60～130℃の温度で重合させることにより製造することができる。

- 10      この際、単量体溶液と重合開始剤溶液とを別々の容器から別個に反応容器内に滴下することが重要である。このような操作を行うことにより、分子量 40000 を超えるポリマーの含有率をポリマー全体の 4 重量%以下にすることが可能となる。これに対し、単量体と重合開始剤の両者
- 15      を含有する溶液を反応容器内に滴下する場合には、滴下用容器内で未滴下の単量体の重合が少しずつ進行して分子量の高いポリマーが生成するため、重合終了後に得られるポリマーにおいて、分子量 40000 を超える高分子量のポリマーがポリマー全体の 4 重量%を超えることになる。

- 20      また、上記の滴下重合法において、重合温度（反応液温）の振れ幅を極力小さくするように温度制御することが望ましい。例えば、単量体溶液と重合開始剤溶液の全滴下時間の 93% 以上の間（好ましくは 95% 以上の間）、重合温度（反応液温）を設定温度に対して ±5℃ 以内（好ましくは ±3℃ 以内）に制御することが好ましい。全滴下時間の 7% 以上
- 25      の間、重合温度が設定温度に対して ±5℃ の範囲を逸脱する状態（重合温度の振れ幅が ±5% を超える状態）で重合を行うと、分子量 400

00を超えるポリマーの含有率が増大しやすい。特に滴下初期においては、滴下する溶液が通常常温付近であり、しかも滴下開始時には重合熱の発生量も少ないことから、重合温度（反応液温）が制御系の設定温度よりも一旦大きく低下して、重合温度の振れ幅が大きくなる場合が多い。

5     。このことから、重合温度を上記のように小さな振れ幅で制御する方法として、単量体溶液及び重合開始剤溶液の滴下前の反応容器内の温度（液温）を設定温度よりも高い温度〔例えば、（設定温度＋1℃）～（設定温度＋5℃）、好ましくは（設定温度＋1℃）～（設定温度＋3℃）〕に調整しておいて滴下を開始する方法が挙げられる。この方法によれば、

10     単量体溶液と重合開始剤溶液の滴下が開始されると系内温度が下がり始め、目的の設定温度付近になったところで制御系の設定温度を徐々に該目的の設定温度にまで下げることにより、系内温度は該設定温度より大きく下がることなく、短時間内に該設定温度で安定させることが可能となる。その結果、分子量40000を超える高分子量のポリマーの

15     生成を抑制できる。これに対して、滴下開始時に、反応容器内の温度を目的の設定温度に調整しておく場合には、滴下開始と共に系内の温度が設定温度より下がり、それをカバーするために制御系は大きく加熱側に傾き、温度のハンチングが大きくなり、全滴下時間の7%以上の間（例えば30分以上の間）、重合温度が設定温度に対して±5℃の範囲を逸脱する状態（重合温度の振れ幅が±5%を超える状態）で重合が行われることになる。その結果、分子量40000を超える高分子量のポリマーの含有率が増大してポリマー全体の4重量%を超えるに至る。

なお、滴下時間の93%以上の間、重合温度を設定温度に対して±5℃以内に制御する方法としては、上記の方法に限らず、他の方法を採用

5     することもできる。例えば、単量体溶液及び重合開始剤溶液の滴下速度を最初は小さくしておき、その後滴下速度を大きくすることにより、系

内の温度の変動を抑えることもできる。

滴下重合は、より具体的には、例えば、単量体混合物を有機溶媒（重合溶媒）に溶解した単量体溶液と、重合開始剤を有機溶媒（重合溶媒）に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製して別々の容器に入れ、所定の温度に調整した有機溶媒（重合溶媒）中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液とを各々並行して滴下することにより行われる。単量体溶液と重合開始剤溶液は同じ速度で滴下するのが好ましい。

重合溶媒としては、例えば、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、1価アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、これらの混合溶媒などが挙げられる。グリコール系溶媒には、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエチレングリコール系溶媒などが含まれる。エステル系溶媒には、乳酸エチルなどの乳酸エステル系溶媒；3-メトキシプロピオン酸メチルなどのプロピオン酸エステル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶媒などが挙げられる。ケトン系溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンなどが含まれる。エーテル系溶媒には、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが含まれる。アミド系溶媒には、N, N-ジメチルホルムアミドなどが含まれる。スルホキシド系溶媒には、ジメチルスルホキシ



ドなどが含まれる。1価アルコール系溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが含まれる。炭化水素系溶媒には、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどが含まれる。

好ましい重合溶媒には、プロピレングリコールモノメチルエーテル、  
5 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒及びこれらの混合溶媒が含まれる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレン  
10 グリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒などの、少なくともプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶媒が好ましい。

重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。

15 滴下重合において、予め仕込まれる溶媒の量と滴下する溶液（単量体溶液、重合開始剤溶液）の総量との比率は、生産性や経済性、作業性、操作性等を考慮しつつ、樹脂の品質を損なわない範囲で適宜設定できるが、一般には、前者／後者（重量比）＝5／95～90／10、好ましくは10／90～70／30、さらに好ましくは20／80～60／4  
20 0の範囲である。使用する重合溶媒の総量（予め仕込まれる溶媒又は溶液中の溶媒の量＋滴下する溶液中の溶媒の量）は、作業性、操作性、反応効率、生成するポリマーの溶解性等を考慮して適宜選択できるが、単量体の総量100重量部に対して、一般には100～2000重量部、好ましくは200～1000重量部、さらに好ましくは300～700  
5 重量部程度である。

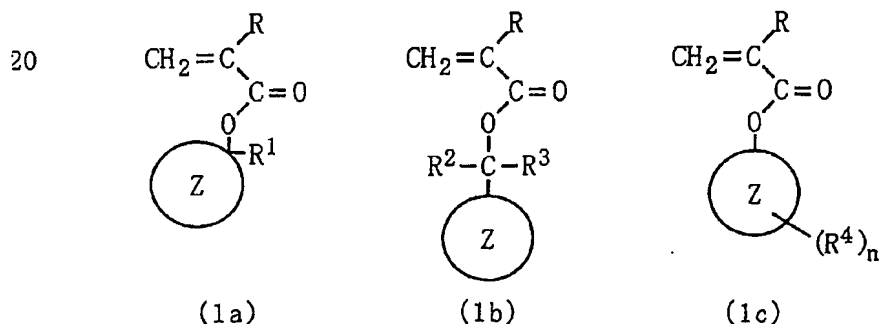
単量体溶液及び重合開始剤溶液の全滴下時間は、重合温度及び単量体

の種類等によって異なるが、一般には1～10時間、好ましくは3～8時間程度である。重合温度は単量体溶液又は重合開始剤溶液の滴下操作の前半（全滴下時間の1/2まで）において特に制御しにくく、温度の振れ幅が大きくなりやすい。従って、単量体溶液又は重合開始剤溶液の滴下操作における前半の滴下時間の95%以上の間、重合温度を設定温度に対して±5℃以内（好ましくは±3℃以内）に制御するのが特に好ましい。なお、滴下終了後、適宜な時間（例えば0.1～10時間、好ましくは1～6時間程度）、適宜な温度（例えば60～130℃）下で熟成して重合を完結させてもよい。

- 10 前記単量体 a は繰り返し単位 A に対応し、単量体 b は繰り返し単位 B に対応する。前記式 (Ia) ～ (Ic)、(IIa) ～ (IIe) で表される各繰り返し単位を含む樹脂は、それぞれ対応する（メタ）アクリル酸エステルをモノマーとして重合に付すことにより製造できる。

[式 (Ia) ～ (Ic) で表される繰り返し単位]

- 15 前記式 (Ia) ～ (Ic) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、それぞれ下記式 (1a) ～ (1c) で表される。式 (1a) ～ (1c) で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在しうるが、それらは単独で又は2種以上の混合物として使用できる。



25

（式中、環 Z は置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化

水素環を示す。Rは水素原子又はメチル基を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。R<sup>4</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。但し、n個のR<sup>4</sup>のうち少なくとも1つは、—C(=O)OR<sup>n</sup>基を示す。前記R<sup>n</sup>は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、又はオキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す)

- 10 式(1a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[1-1] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、Z=アダマンタン環)

- 15 [1-2] 1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、Z=1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-3] 5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、Z=5位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- 20 [1-4] 1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、Z=1位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- [1-5] 1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、Z=1位と5位  
25 にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-6] 1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-

メチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-7] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=$ アダマンタン環)

5 [1-8] 1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-9] 5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=5$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-10] 1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

15 [1-11] 1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と5位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-12] 1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-エチルアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

20 上記式(1a)で表される化合物は、例えば、対応する環式アルコールと(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式(1b)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

25 [1-13] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)

アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-14] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-15] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-16] 1-ヒドロキシ-3-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-17] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-18] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-19] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-20] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-21] 1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^2=R^3=$

CH<sub>3</sub>、Z = 1 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-22] 1 - (1 - エチル - 1 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル) - 3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン (R = H 又は CH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、Z = 3 位と 5 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-23] 1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1 - メチルプロピル) アダマンタン (R = H 又は CH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>、R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、Z = 1 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-24] 1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1, 2 - ジメチルプロピル) アダマンタン (R = H 又は CH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>、R<sup>3</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Z = 1 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

上記式 (1b) で表される化合物は、例えば、対応する 1 位に脂環式基を有するメタノール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式 (1c) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[1-25] 1 - t - ブトキシカルボニル - 3 - (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン (R = H 又は CH<sub>3</sub>、R<sup>4</sup> = t - ブトキシカルボニル基、n = 1、Z = アダマンタン環)

[1-26] 1, 3 - ビス (t - ブトキシカルボニル) - 5 - (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン [R = H 又は CH<sub>3</sub>、R<sup>4</sup> = t - ブトキシカルボニル基、n = 2、Z = アダマンタン環]

[1-27] 1 - t - ブトキシカルボニル - 3 - ヒドロキシ - 5 - (メタ)

アクリロイルオキシアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^4=OH$ 、 $t$ －  
ブトキシカルボニル基、 $n=2$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-28] 1－(2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)－3－(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^4=2$ －  
5 テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=1$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

[1-29] 1, 3－ビス(2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)－5－(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、  
10  $R^4=2$ －テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=2$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

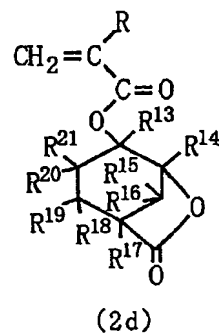
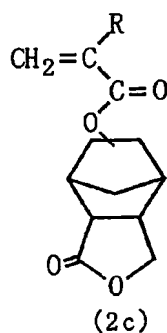
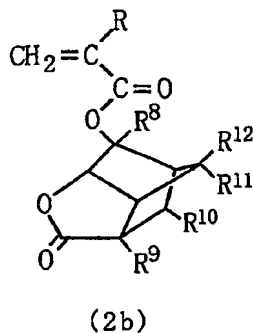
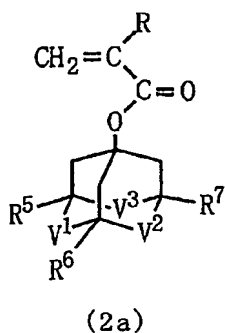
[1-30] 1－ヒドロキシ－3－(2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)－5－(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、  
15  $R^4=OH$ 、2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=2$ 、 $Z$ =アダマンタン環)

上記式(1c)で表される化合物は、例えば、対応する環式アルコールと(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

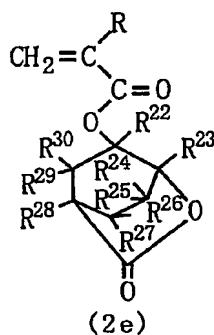
[式(II a)～(II e)で表される繰り返し単位]

20 前記式(II a)～(II e)で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、それぞれ下記式(2a)～(2e)で表される。式(2a)～(2e)で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在しうるが、それらは単独で又は2種以上の混合物として使用できる。

5



10



15

(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R<sup>5</sup>～R<sup>7</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>は、同一又は異なって、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{COO}-$ を示す。但し、(i) V<sup>1</sup>～V<sup>3</sup>のうち少なくとも1つは $-\text{CO}-$ 若しくは $-\text{COO}-$ であるか、又は(ii) R<sup>5</sup>～R<sup>7</sup>のうち少なくとも1つは、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。R<sup>8</sup>～R<sup>12</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよい



いヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{13} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{22} \sim R^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す)

式(2a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [2-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ウンデカン-5-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^2=-CO-O-$ (左側が $R^6$ の結合している炭素原子側)、 $V^1=V^3=-CH_2-$ )
- [2-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1<sup>3,9</sup>]ドデカン-5,8-ジオン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^1=-CO-O-$ (左側が $R^5$ の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が $R^6$ の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$ )
- [2-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,8-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1<sup>3,9</sup>]ドデカン-5,7-ジオン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^1=-O-CO-$ (左側が $R^5$ の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が $R^6$ の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$ )
- [2-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-5,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1<sup>3,9</sup>]ドデカン-4,8-ジオン ( $R=H$ 又は $CH_3$

、 $R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $V^1 = -CO-O-$ （左側が $R^5$ の結合している炭素原子側）、 $V^2 = -O-CO-$ （左側が $R^6$ の結合している炭素原子側）、 $V^3 = -CH_2-$ ）

5 [2-5] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン  
ン（ $R = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5 = OH$ 、 $R^6 = R^7 = H$ 、 $V^1 = V^2 = V^3 = -CH_2-$ ）

[2-6] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン（ $R = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5 = R^6 = OH$ 、 $R^7 = H$ 、 $V^1 = V^2 = V^3 = -CH_2-$ ）

10 [2-7] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン（ $R = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5 = R^6 = R^7 = OH$ 、 $V^1 = V^2 = V^3 = -CH_2-$ ）

[2-8] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタン（ $R = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5 = OH$ 、 $R^6 = R^7 = CH_3$ 、 $V^1 = V^2 = V^3 = -CH_2-$ ）

15 [2-9] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン（ $R = H$ 又は $CH_3$ 、 $R^5 = COOH$ 、 $R^6 = R^7 = H$ 、 $V^1 = V^2 = V^3 = -CH_2-$ ）

上記式（2a）で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と  
20 （メタ）アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式（2b）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

25 [2-10] 5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン（= 5-（メタ）アクリロイルオ

キシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン) ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^8$   
 $=R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$ )

[2-11] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-5-メチル-3-オキサト  
リシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、  
5  $R^8=CH_3$ 、 $R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$ )

[2-12] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチル-3-オキサト  
リシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、  
 $R^9=CH_3$ 、 $R^8=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$ )

[2-13] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-メチル-3-オキサト  
10 リシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、  
 $R^{10}=CH_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ )

[2-14] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-カルボキシ-3-オキ  
サトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=H$ 又は $C$   
 $H_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 $R^{10}=COOH$ )

[2-15] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-  
15 3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=$   
 $H$ 又は $CH_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 $R^{10}$ =メトキシカルボニル  
基)

[2-16] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-エトキシカルボニル-  
20 3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン ( $R=$   
 $H$ 又は $CH_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 $R^{10}$ =エトキシカルボニル  
基)

[2-17] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-t-ブトキシカルボニ  
ル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0<sup>4,8</sup>] ノナン-2-オン (  
25  $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 $R^{10}$ =t-ブトキシカ  
ルボニル基)

上記式 (2b) で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って、反応させることにより得ることができる。なお、その際に原料として用いる環式アルコール誘導体は、例えば、対応する 5-ノルボルネン-2-カルボン酸誘導体又はそのエステルを過酸 (過酢酸、m-クロロ過安息香酸など) 又は過酸化物 (過酸化水素、過酸化水素+酸化タングステンやタングステン酸などの金属化合物) と反応 (エポキシ化及び環化反応) させることにより得ることができる。

10 式 (2c) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-18] 8-(メタ) アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-5-オン (R=H又はCH<sub>3</sub>)

15 [2-19] 9-(メタ) アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-5-オン (R=H又はCH<sub>3</sub>)

上記式 (2c) で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

20 式 (2d) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-20] 4-(メタ) アクリロイルオキシ-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>13</sup>=R<sup>14</sup>=R<sup>15</sup>=R<sup>16</sup>=R<sup>17</sup>=R<sup>18</sup>=R<sup>19</sup>=R<sup>20</sup>=R<sup>21</sup>=H)

25 [2-21] 4-(メタ) アクリロイルオキシ-4-メチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン (R=H又はCH<sub>3</sub>、R<sup>14</sup>=

$R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{13}=CH_3$ )

[2-22] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-メチル-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-7-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{13}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{14}=CH_3$ )

5 [2-23] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4,5-ジメチル-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-7-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{13}=R^{14}=CH_3$ )

式(2e)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-24] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ )

15 [2-25] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{22}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{23}=CH_3$ )

[2-26] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{22}=CH_3$ )

20 [2-27] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1,6-ジメチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ( $R=H$ 又は $CH_3$ 、 $R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{22}=R^{23}=CH_3$ )

上記式(2d)及び(2e)で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることに

より得ることができる。

重合により得られたポリマーは沈殿又は再沈殿により単離できる。例えば、重合溶液（ポリマードープ）を溶媒（沈殿溶媒）中に添加してポリマーを沈殿させるか、又は該ポリマーを再度適当な溶媒に溶解させ、  
5 この溶液を溶媒（再沈殿溶媒）中に添加して再沈殿させることにより目的のポリマーを得ることができる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、  
10 メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニ  
15 トリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカー  
20 ボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒におい

て、炭化水素（例えば、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒（例えば、酢酸エチルなどのエステル類等）との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

沈殿又は再沈殿で得られたポリマーは、必要に応じて、リパルプ処理やリンス処理に付される。リパルプ処理後にリンス処理を施してもよい。重合により生成したポリマーを溶媒でリパルプしたり、リンスすることにより、ポリマーに付着している残存モノマーや低分子量オリゴマーなどを効率よく除くことができる。また、ポリマーに対して親和性を有する高沸点溶媒が除去されるためか、後の乾燥工程などにおいてポリマー粒子表面が硬くなったり、ポリマー粒子同士の融着等を防止できる。そのため、ポリマーのレジスト溶剤に対する溶解性が著しく向上し、フォトレジスト用樹脂組成物の調製を簡易に効率よく行うことが可能となる。

リパルプ処理に用いる溶媒（リパルプ用溶媒）やリンス処理に用いる溶媒（リンス用溶媒）としては、沈殿又は再沈殿に用いるポリマーの貧溶媒が好ましい。なかでも炭化水素溶媒が特に好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。これらは2種以上混合して使用してもよい。これらのなかでも、脂肪族炭化水素、特にヘキサン若しくはヘプタン、又はヘキサン若しくはヘプタンを含む混合溶媒が好適である。

リパルプ用溶媒の使用量は、ポリマーに対して、例えば1～200重

量倍、好ましくは5～100重量倍程度である。一方、リンス溶媒の使用量は、ポリマーに対して、例えば1～100重量倍、好ましくは2～20重量倍程度である。リパルプ処理やリンス処理を施す際の温度は、用いる溶媒の種類等によっても異なるが、一般には0～100℃、好ましくは10～60℃程度である。リパルプ処理、リンス処理は適当な容器中で行われる。リパルプ処理、リンス処理はそれぞれ複数回行ってもよい。処理済みの液（リパルプ液、リンス液）は、デカンテーション、濾過等により除去される。

沈殿又は再沈殿、又はさらに必要に応じてリパルプ処理、リンス処理を経て得られた湿ポリマーは乾燥処理に付される。乾燥温度は、例えば20～120℃、好ましくは40～100℃程度である。乾燥は減圧下、例えば200 mmHg（26.6 kPa）以下、特に100 mmHg（13.3 kPa）以下で行うのが好ましい。

上記方法により、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であるフォトレジスト用樹脂を得ることができる。なお、重量平均分子量は、単量体組成、重合開始剤の量、重合温度、重合時間等を適宜調整することによりコントロールできる。

このようにして得られるフォトレジスト用樹脂1 gをPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）19 gと混合し、室温で60分間振盪して得られる樹脂濃度5重量%の樹脂混合液の濁度〔JIS K 0101（積分球式濁度）に準じる〕は、通常0～10程度であり、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～1（特に0～0.1）程度である。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は本発明のフォトレジスト用樹脂と共に光酸発生剤を含んでいる。光酸発生剤としては、露光により効



率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度やポリマー（フォトレジスト用樹脂）における各繰返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、ポリマー100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含

んでいてもよい。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、本発明のフォトレジスト用樹脂を溶媒（フォトレジスト用の溶剤）に溶解させることにより調製できる。より具体的には、本発明のフォトレジスト用樹脂をそのまま、又は必要に応じて適宜な精製処理を施した後、有機溶媒中に入れ、光酸発生剤などととも

5 攪拌混合することによりフォトレジスト用樹脂組成物を得ることができる。

こうして得られるフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

10

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3～2  $\mu\text{m}$ 程度である。

15

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1～1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは10～500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。

20

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えばフォトレジスト用樹脂の酸の作用によりアルカリ可溶となる繰り返し単位（酸脱離性基を有する繰り返し単位）のカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成

25

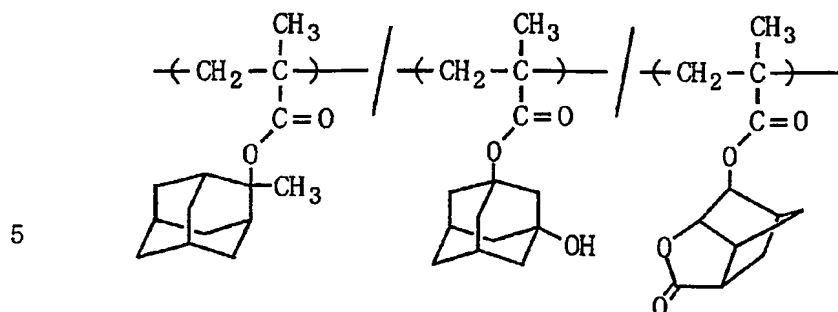
する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

#### 実施例

- 5       以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「アクリレート」とあるのは、明細書中に記載の化合物番号に相当する2つの化合物のうちアクリロイルオキシ基を有する化合物を示し、「メタクリレート」とあるのは、前記2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。
- 10       重量平均分子量（ $M_w$ ）、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）、分子量40000を超えるポリマーの含有率は、検出器として屈折率計（RI）を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたGPC測定により、標準ポリスチレン換算で求めた。GPC測定は昭和電工（株）製カラム「Shodex
- 15       KF-806L」（商品名）を3本直列につないだものを使用し、試料濃度0.5%、サンプル注入量35 $\mu$ l、カラム温度40℃、RI温度40℃、溶離液の流速0.8ml/分、分析時間60分の条件で行った。GPC測定装置として、（株）島津製作所製の「GPCLC-10A」を用いた。

#### 実施例 1

- 20       下記構造のフォトレジスト用樹脂の製造



攪拌機、温度計、還流冷却管、2つの滴下用容器、及び窒素導入管を  
 備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ  
 ート（PGMEA）を2500g仕込み、77℃に昇温後、1-ヒドロキ  
 シー3-メタクリロイルオキシアダマンタン（HMA）〔化合物番号  
 10 [2-5]（メタクリレート）〕500g、5-メタクリロイルオキシ  
 2,6-ノルボルナンカルボラクトン（MNBL）〔化合物番号[2-10]  
 ]（メタクリレート）〕500g、及び2-メタクリロイルオキシ-2  
 -メチルアダマンタン（2MMA）〔化合物番号[1-1]（メタクリレ  
 15 ート）〕500gを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ  
 ート（PGMEA）4000gに溶解した単量体溶液と、ジメチル-2  
 ,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（開始剤；和光純薬工  
 業製、V-601）93gをプロピレングリコールモノメチルエーテル  
 アセテート（PGMEA）900gに溶解した重合開始剤溶液とを、別  
 20 々の滴下用容器から、それぞれ定量ポンプを用いて、反応容器内に6時  
 間かけて滴下した。滴下開始後徐々に温度が下がり始めたところで、制  
 御系の設定温度を徐々に75℃とし、以後75℃を設定温度とした。液  
 温は滴下開始から10分の間に77℃から75℃まで下がった。そして  
 、滴下開始して10分後から6時間後までは、重合温度（反応の液温）  
 25 は75℃±1℃以内に制御できた。滴下終了後、2時間同温度で熟成し  
 た。重合液を65000gのヘプタンと21500gの酢酸エチルの混

合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン64000gを加えて、常温でリパルプ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行い、湿ポリマーを得た。  
5 。この湿ポリマーに6500gのヘプタンを加え、遠心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマーを取り出し、20mmHg（2.66kPa）、50℃にて減圧乾燥し、所望の樹脂を1100g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重量平均分子量（Mw）は9100、分子量分布（Mw/Mn）は1.8であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は1.2重量%であった。  
10 た。

## 実施例 2

実施例 1 と同じ構造のフォトレジスト用樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、2つの滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル  
15 アセテート（PGMEA）を25g導入し、77℃に昇温後、1-ヒドロキシー-3-メタクリロイルオキシアダマンタン（HMA）〔化合物番号〔2-5〕（メタクリレート）〕5g、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン（MNBL）〔化合物番号〔2-10〕（メタクリレート）〕5g、及び2-メタクリロイルオキシ-2-メチル  
20 アダマンタン（2MMA）〔化合物番号〔1-1〕（メタクリレート）〕5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）40gに溶解した単量体溶液と、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（開始剤；和光純薬工業製、V-601）0.93gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）9gに溶解した重合開始剤溶液とを、別々の滴下ロートか  
25

らフラスコ内に6時間かけて滴下した。滴下開始後徐々に温度が下がり始めたところで、制御系の設定温度を徐々に75℃とし、以後75℃を設定温度とした。液温は滴下開始から10分の間に77℃から75℃まで下がった。そして、滴下開始して10分後から6時間後までは、重合温度（反応の液温）は75℃±1℃以内に制御できた。滴下終了後、2時間同温度で熟成した。重合液を650gのヘプタンと215gの酢酸エチルの混合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン640gを加えて、常温でリパ

5 ルブ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行い、湿ポリマーを得た。この湿ポリマーに65gのヘプタンを加え、遠心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマーを取り出し、20mmHg（2.66kPa）、50℃にて減圧乾燥し、所望の樹脂を11g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重量平均分子量（

10 Mw）は9100、分子量分布（Mw/Mn）は1.8であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は1.2重量%であった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同じ構造のフォトレジスト用樹脂の製造

20 攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を33g導入し、75℃に昇温後、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン（HMA）〔化合物番号〔2-5〕（メタクリレート）〕5g、5-メタクリロイルオキシ-2,

25 6-ノルボルナンカルボラクトン（MNBL）〔化合物番号〔2-10〕（メタクリレート）〕5g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダ

マンタン（2 MMA）〔化合物番号〔1-1〕（メタクリレート）〕 5 g  
と、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（開  
始剤；和光純薬工業製、V-601）0.93 gと、プロピレングリコ  
ールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）41 gの混合溶液を  
5、滴下ロートから6時間かけて滴下した。制御系の設定温度を75℃と  
して温度制御を行ったが、滴下開始時に液温が大きく下降して70℃未  
満となり、単量体及び重合開始剤を含む混合溶液の全滴下時間（6時間  
）のうち滴下初期の30分間（全滴下時間の8.3%）、重合温度（反  
応の液温）の振れ幅が設定温度75℃に対して±5℃の範囲を逸脱して  
10いた。なお、滴下開始後30分以降は75℃±1℃以内に制御できた。  
滴下終了後、2時間同温度で熟成した。重合液を650 gのヘプタンと  
215 gの酢酸エチルの混合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90  
分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン640 gを加え  
て、常温でリパルプ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み  
15液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行  
い、湿ポリマーを得た。この湿ポリマーに65 gのヘプタンを加え、遠  
心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマー  
を取り出し、20 mmHg（2.66 kPa）、50℃にて減圧乾燥し  
、所望の樹脂を10 g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重  
20量平均分子量（Mw）は9700、分子量分布（Mw/Mn）は3.1  
であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は4.7  
重量%であった。

#### 評価試験

上記実施例及び比較例で得られた各樹脂について、樹脂1 gをPGM  
25EA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）19 gと  
混合し、室温で60分間振盪して、樹脂濃度5重量%の樹脂混合液を調

製した。この樹脂混合液の濁度を、濁色計〔商品名「NDH 300A」、日本電色工業（株）製〕を用い、J I S K 0 1 0 1（積分球式濁度）に準じて測定した。その結果、実施例 1 及び 2 で得られた樹脂の濁度は 0 . 0 であり、比較例 1 で得られた樹脂の濁度は 1 3 . 3 であり、両者に  
5 大きな差が認められた。

10

15

20

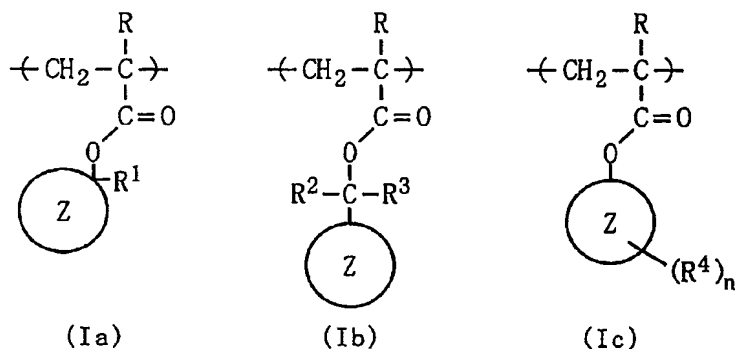
25



## 請 求 の 範 囲

1. 酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が30000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であることを特徴とするフォトレジスト用樹脂。

2. 繰り返し単位Aが、下記式 (Ia) ～ (Ic)



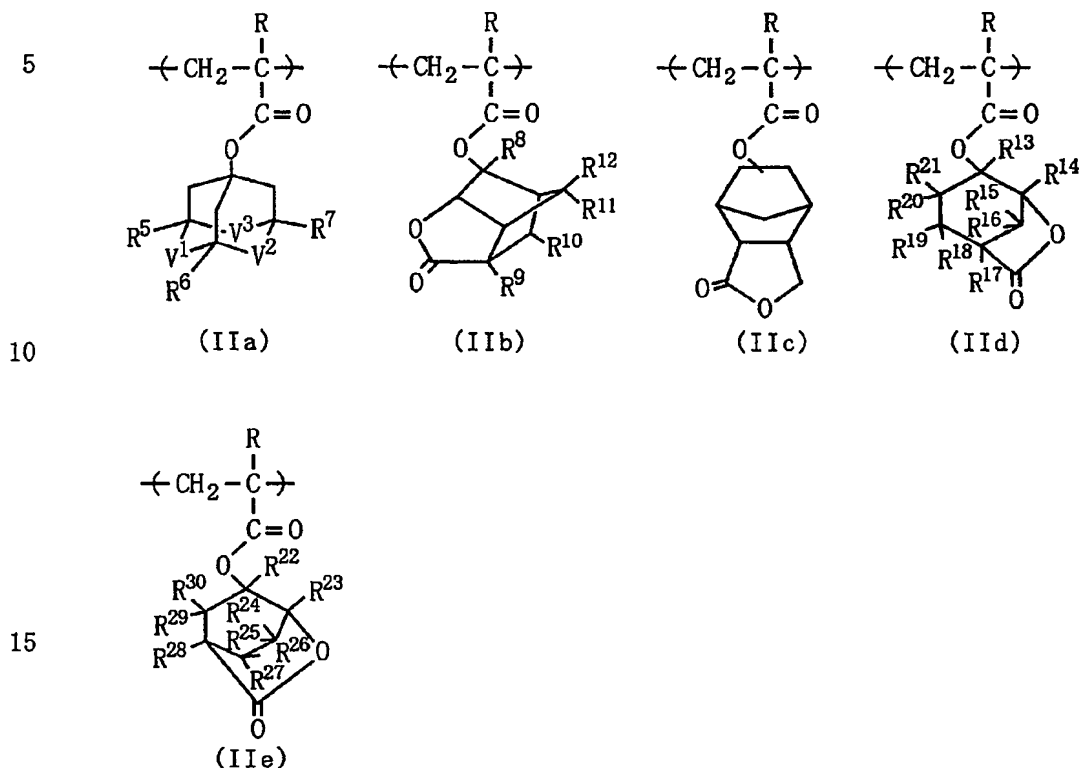
(式中、環Zは置換基を有していてもよい炭素数6～20の脂環式炭化水素環を示す。Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。R<sup>4</sup>は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。但し、n個のR<sup>4</sup>のうち少なくとも1つは、-COOR<sup>\*</sup>基を示す。前記R<sup>\*</sup>は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す)

20

25

から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である請求の範囲第1項に記載のフォトレジスト用樹脂。

3. 繰り返し単位Bが、下記式 (II a) ~ (II e)



(式中、Rは水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、V<sup>1</sup>~V<sup>3</sup>は、同一又は異なって、-CH<sub>2</sub>-、-CO-又は-COO-を示す。但し、(i) V<sup>1</sup>~V<sup>3</sup>のうち少なくとも1つは-CO-若しくは-COO-であるか、又は(ii) R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>のうち少なくとも1つは、

20

25

保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。

ルボキシシル基である。R<sup>8</sup>～R<sup>12</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す。R<sup>13</sup>～R<sup>21</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す。R<sup>22</sup>～R<sup>30</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す)

から選択された少なくとも1種の繰返し単位である請求の範囲第1項又は第2項に記載のフォトレジスト用樹脂。

4. 請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載のフォトレジスト用樹脂と光酸発生剤とを溶媒に溶解して得られるフォトレジスト用樹脂組成物。

5. 請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載のフォトレジスト用樹脂を溶媒に溶解させる工程を含むフォトレジスト用樹脂組成物の製造法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008845

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/10, 22/20, 220/28, C08L33/14, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/10, 22/20, 220/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-084436 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-278919 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-221403 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 05 August, 2003 (05.08.03), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 September, 2004 (10.09.04)Date of mailing of the international search report  
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>7</sup> C08F 220/10、22/20、220/28、C08L 33/14、 G03F 7/039		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>7</sup> C08F 220/10、22/20、220/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-084436 A (東京応化工業株式会社) 2003.03.19, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-278919 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001.10.10, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-221403 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003.08.05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	10.09.2004	国際調査報告の発送日
		28.09.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 3 2 3 6
	電話番号 03-3581-1101 内線 3455	